

⑪ 公開特許公報 (A) 昭60-168708

⑤Int.Cl.⁴
C 08 F 210/02
4/68
210/14

識別記号 101
厅内整理番号 8319-4J
7167-4J

⑩公開 昭和60年(1985)9月2日
審査請求 未請求 発明の数 2 (全18頁)

⑪発明の名称 新規ランダム共重合体およびその製法

⑩特願 昭59-16995
⑩出願 昭59(1984)2月3日

⑪発明者 梶浦 博一 大竹市御園1丁目2番7号
⑪発明者 小田 秀邦 岩国市室の木町4丁目64番16号
⑪出願人 三井石油化学工業株式 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
会社
⑪代理人 弁理士 山口 和

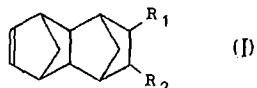
明細書

1. 発明の名称

新規ランダム共重合体およびその製法

2. 特許請求の範囲

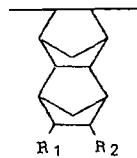
(1) (A)エチレンと下記一般式(I)で示される1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン類(以下DMON類と略称する)とからなるランダム共重合体であつて、



(ここでR₁、R₂は水素、アルキル基、ハロゲンであつて、各同一または異なつていてもよい。)

(B)エチレン/DMON類(モル比)が10/90ないし90/10、

(C)DMON類単位が主として下記一般式(II)で示される構造をとり、



(II)

(D)135°C、デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5ないし10dL/g、
で定義づけられる新規ランダム共重合体。

(2) エチレンとDMON類とを炭化水素媒体中、
炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロ
ゲン含有有機アルミニウム化合物とから形成
される触媒の存在下に共重合させることを特
徴とするエチレンとDMON類とのランダム共
重合体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は透明性に優れておりかつ耐熱性、
耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性
および剛性などの機械的性質のバランスのと
れた新規ランダム共重合体を提供することを
目的とし、さらに詳しくはエチレンと1,4,5,

8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン類(以下DMON類と略称する)をモノマー成分とするランダム共重合体に関する。また別には該ランダム共重合体を製造する方法を提供することを目的としている。

透明性に優れた合成樹脂としては、ポリカーボネートやポリメタクリル酸メチルあるいはポリエチレンテレフタレートなどが知られている。たとえばポリカーボネートな透明性と共に耐熱性、耐熱老化性、耐衝撃性にも優れた樹脂である。しかし強アルカリに対しては容易に侵されて耐薬品性に劣るという問題がある。ポリメタクリル酸メチルは酢酸エチルやアセトン、トルエンなどに侵され易く、エーテル中で膨脹を起こし、さらに耐熱性も低いという問題がある。またポリエチレンテレフタレートは耐熱性や機械的性質に優れるものの強酸やアルカリに弱く、加水分解を受け易いという問題がある。

一方、汎用樹脂として有名なポリオレフィンは、耐薬品性、耐溶剤性に優れ、また機械的性質に優れたものが多いが、耐熱性の乏しいものが多く、結晶性樹脂であるがゆえに透明性に劣る。一般にポ

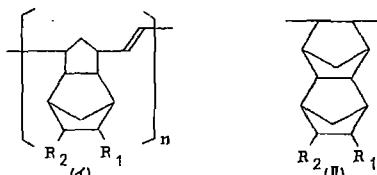
る。またエチレンとエチリデンノルボルネンの共重合体も同様の性質を示す。ところが本発明者らが見い出したDMONをコモノマーとしたエチレン共重合体は、透明性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性および剛性などの機械的性質に優れると共に、一般にガラス転移温度が100°C以上であるために耐熱性に優れ、また不飽和結合を有していないために長期的な耐熱老化性にも優れている。本発明者らがエチレンと共に重合させるために使用したコモノマーであるDMONは、すでに特公昭46-14910号公報あるいは特開昭58-127728号公報にてポリマーのモノマーとして使用されうることが開示してある。しかし前者はDMON類の単独重合体またはDMON類とノルボルネンタイプのコモノマーとの共重合体に関するものであり、後者はDMON類の単独または共重合に関して分子量調整剤としての鎖状オレフィンの使用を教示しているが、開環重合体を対象とするものであるので、下記一般式(I)に示したようにポリマー主鎖中に不飽和結合を有した構造となつており、耐熱老化性

リオレフィンの透明性改善には造核剤を添加して結晶構造を微細化するか、もしくは急冷を行つて結晶の成長を止める方法が用いられるが、その効果は十分とは言い難い。むしろ造核剤のような第三成分を添加することはポリオレフィンが本来有している優れた諸性質を損なう虞もあり、また急冷法は装置が大掛かりになるほか、結晶化度の低下に供つて耐熱性や剛性なども低下する虞がある。

そこで本発明者らは、透明性を有しながら耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、機械的性質のバランスのとれた合成樹脂が得られないか研究を重ねた結果、エチレンと特定の嵩高なコモノマーとの共重合体が目的を達成できることを見い出した。

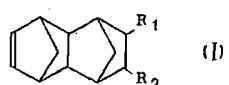
エチレンと嵩高なコモノマーとの共重合体については、たとえば米国特許公報第2,883,372号にエチレンと2,3-ジヒドロジシクロヘキサジエンとの共重合体が開示してある。しかしこの共重合体は剛性、透明性のバランスは優れているもののガラス転位温度が100°C近辺であつて耐熱性に劣

が劣るものしか得られない。一方本発明の共重合体は下記一般式(I)に示すような構造を主構造とするものであつて、不飽和結合を実質的に有さないかまたは有していたとしても非常に少ないと化学的に安定であつて耐熱老化性に優れるものと考えられる。



このように本発明の共重合体と特公昭46-14910号公報および特開昭58-127728号公報の重合体とは全く構造が異なるものであつて、両特許公報に開示された技術内容をもつてしても本発明の共重合体は得られない。

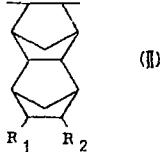
すなわち本発明は、
(A)エチレンと下記一般式(I)で示される1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン類(以下DMON類と略称する)とからなるランダム共重合体であつて、



(ここで、R₁、R₂は水素、アルキル基、ハロゲンであつて、各同一または異なつてもよい。)

(B)エチレン/DMON類(モル比)が10/90ないし90/10、

(C)DMON類単位が主として下記一般式(II)で示される構造をとり、



(D)135°C、デカリン中で測定した極限粘度[η]が0.5ないし10dL/g、で定義づけられる新規ランダム共重合体に関し、別にはエチレンとDMON類とを炭化水素媒体中、炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下に共重合させることを特徴とする上記

極限粘度[η]が0.5ないし10dL/g、好ましくは0.8ないし8dL/gである。[η]が上記範囲にあることにより、加工性、耐熱性および機械的性質がともに良好である。

本発明の新規重合体は、一般に非晶性または低結晶性であり、好ましくは非晶性である。したがつて透明性が良好である。一般にはX線による結晶化度が0%、示差走査型熱量計(DSC)で融点が観察されないものが多い。

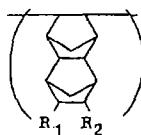
本発明の新規重合体が耐熱性に優れることは、ガラス転移温度が高いことからも裏付けられる。すなわちDMAによるガラス転移温度が通常80ないし220°C、多くのものが100ないし200°Cの範囲内に測定される。

本発明の新規重合体は、透明性、耐熱性、耐熱老化性、機械的性質、誘電特性、耐薬品性、耐溶剤性に優れているので、たとえば光学ディスク、光ファイバー、ガラス窓用途などの光学分野、電気アイロンの水タンク、電子レンジ用品などの電気分野、注射器、ピペット、アニマルゲージなど

ランダム共重合体の製法に関する。

本発明の新規ランダム共重合体は、実質的にエチレンとDMON類とから構成される。しかしながら本発明の目的を損わない範囲で、少量の他の共重合可能なモノマーたとえばDMON類以外のノルボルネン化合物やエチレン以外のα-オレフィンなどを、たとえばDMON類単位の10モル%以下の範囲で共重合させていてもかまわない。

エチレン/DMON類の含有割合(モル比)は、10/90ないし90/10、好ましくは20/80ないし85/15である。そしてDMON類は、共重合体中において主として



合されている。DMON類が主として前記構造をとるところから、本発明の共重合体の沃素価は通常5以下、その多くは1以下である。したがつて化学的に安定な構造であり、耐熱老化性に優れた重合体となる。

新規重合体は、135°C、デカリン中で測定した

の医療、化学分野などに応用できる。

本発明の新規重合体は周知の方法によつて成形加工される。たとえば単軸押出機、ペント式押出機、二本スクリュー押出機、円錐型二本スクリュー押出機、コニーダー、プラティフィケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュー押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリューレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブローリング成形、回転成形などを行う。また成形加工にあたつては、必要に応じて周知の添加剤すなわち耐熱安定剤、光安定剤、帶電防止剤、スリップ剤、アジチプロツキング剤、防蠶剤、滑剤、無機および有機の充填剤、染料、顔料などを添加してもよい。

このような添加剤としては、たとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,

5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、2,4,6-トリス(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリアジン、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)p-クレゾール]、ビス[3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)ブチリツクアシド]グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジルイソシア

チルー、ラウリルー、ステアリルーなどのアルキルチオプロピオン酸の多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスフアイト、トリラウリルホスフアイト、トリデシルホスフアイト、オクチルジフェニルホスフアイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフアイト、トリフェニルホスフアイト、トリス(ノニルフェニル)ホスフアイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスフアイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスフアイト、テトラ($\text{C}_{12} \sim \text{C}_{15}$ 混合アルキル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスフアイト、テトラ(トリデシル)

ヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2,3,4,5,6,7,8,9,10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

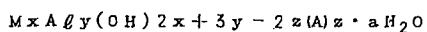
硫黄系酸化防止剤としてはたとえばジラウリル、ジミリスチル、ジステアリルなどのジアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オク

-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスフアイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホスフアイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスフアイト、水素化-4,4'-イソプロピリデンジフェノールポリホスフアイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサンジオールジホスフアイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスフアイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフアイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフアイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスフアイト、フェニル・ジイソデシルホスフアイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスフアイト)、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスフアイト、4,4'-イソプロピリデ

ンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスファイト、9,10-ジヒドロ-9-オキサ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイド、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえば α 、 β 、 γ 、 δ の各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ベンタ-3-エニル)-6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマンなど、

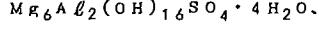
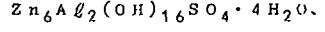
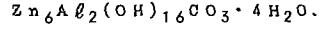
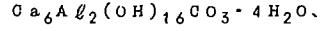
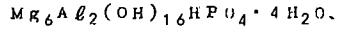
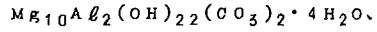
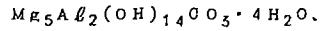
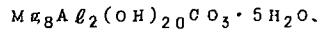
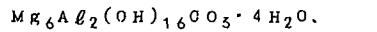
また別には一般式



(ここでMはMg、CaまたはZn、Aは水酸基以

ル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエート類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)N1塩、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラート)2-n-ブチルアミンN1、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホスホン酸モノエチルエステルN1塩などのニッケル化合物類、 α -シアノ- β -メチル- β -(p-メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの置換アクリロニトリル類及びN'-2-エチルフェニル-N-2-エトキシ-5

外のアニオン、x、yおよびzは正数、aは0または正数をあらわす)で示される複合化合物、たとえば



$Mg_6A\ell_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ などを配合してもよい。

光安定剤としてはたとえば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン-2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキシベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチ

-tert-ブチルフェニルシユウ酸ジアミド、N-2-エチルフェニル-N'-2-エトキシフェニルシユウ酸ジアミドなどのシユウ酸ジアミド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ビペリジン)セバシエート、ポリ[(-(6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ)-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル(4-(2,2,6,6-テトラメチルビペリジル)イミノ)ヘキサメチレン]、2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ビペリジル)エタノールとコハク酸ジメチルとの縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙げられる。

滑剤としてはたとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン類、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、バルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールな

どの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カブリル酸アミド、カブリン酸アミド、ラウリル酸アミド、ミリスチン酸アミド、バルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

充填剤としては、ガラス繊維、銀コートガラス繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、ケブラー[®]繊維などの無機または有機の繊維状充填剤、タルク、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、硫酸マグネシウム、グラファイト、ニッケル粉、銀粉、銅粉、カーボンプラック、銀コートガラスピース、アルミニウムコートガラスピース、アルミニウムフレーク、ステンレスフレークなどの粉末状、粒状、フレーク状の無機または有機の充填剤が例示できる。

さらに本発明の新規共重合体は公知の種々の

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロブレン、塩素化ゴムなど、

(イ) α, β -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合体、アクリロニトリル・ステレン共重合体、アクリロニトリル・ステレン・アクリル酸エステル共重合体など、

(ロ) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラ

重合体と配合して使用することも可能である。かかる重合体の例としては、

(ア) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有していてもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリ4-メチルベンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、

または前記の重合体を構成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン・プロピレン共重合体、プロピレン・ブテン-1共重合体、プロピレン・イソブチレン共重合体、ステレン・イソブチレン共重合体、ステレン・ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロペンタジエン、エチリデンノルボルネンなどとの3元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、グラフト重合体、ブロツク共重合体など、

(イ) ハロゲン含有ビニル重合体、

ール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン・酢酸ビニル共重合体など、

(ロ) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体など

(ハ) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

(ト) ポリフェニレンオキシド、

(ナ) ポリカーボネート、

(リ) ポリスルファン、

(ヌ) ポリウレタンおよび尿素樹脂、

(ヌ) ジアミンおよびジカルボン酸および/またはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン

11. ナイロン12など、

(4) ジカルボン酸およびジアルコールおよび／またはオキシカルボン酸または相應するラクトンから誘導されたポリエステル。

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール・シクロヘキサンテレフタレートなど、

(7) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラミンから誘導された架橋構造を有した重合体、

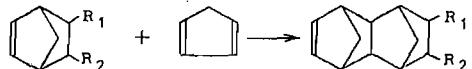
具体的にはフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・ホルムアルデヒド樹脂など、

（4）アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

(3) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アルコールとのコポリエステルから誘導され、架橋剤としてビニル化合物を使用して得られる不飽和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質樹脂、

(外) 天然重合体、



DMON類の具体的な例としては、たとえば1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンのほかに、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロピル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ステアリル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-3-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-クロロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ブロモ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸セルロース、セルロースエーテルなど、が例示できる。

本発明のランダム共重合体を製造するには、エチレンとDMON類を周知のバナジウム系化合物とアルキルアルミニウム化合物のような還元剤とよりなる触媒の存在下共重合すればよい。

本発明において DMON 類と共重合する α -オレフインとしてエチレンを選択したのは、炭素 3 以上の α -オレフインはバナジウム系触媒では重合できないし、また周知のチタン系触媒を用いて重合すると α -オレフインの単独重合体のみが優先的に重合して、DMON 類との共重合体が得られ難いことによる。

原料となる DMON 類はノルボルネン類とシクロペンタジエンとを次式に示すように結合することにより容易に製造できる。

5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8,8a-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどが例示できる。これらの中で好適なものはR₁、R₂のいずれかが炭素原子数1ないし20のアルキル基で置換されたものである。

前記の DMON 類とエチレンを共重合する際に用いるバナジウム化合物としては、 VOCl_4 、 VBr_4 、 VCl_3 、 VBr_3 などのハロゲン化バナジウム、 VOCl_3 、 VOBr_3 、 VOCl_2 、 VOBr_2 などのオキシハロゲン化バナジウムあるいは $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ (ただし、R は炭化水素基、X はハロゲン、0 < n < 3) なる式で示されるバナジウム化合物が挙げられる。これらの中では炭化水素可溶性のバナジウム化合物とくにオキシハロゲン化バナジウムまたは $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ で示される化合物が好適である。前記 $\text{VO}(\text{OR})_n\text{X}_{3-n}$ で示される化合物においては、R は脂肪族、脂環族または芳香族の炭化

水素基であり、好ましくは脂肪族の炭化水素基で炭素原子数1ないし20、とくには1ないし3のものがよい。またnは0<n≤3、好ましくは1≤n≤1.5の範囲である。このようなバナジウム化合物の例としては、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_3)_0\ell_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_3)_2\ell_0$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_3)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_0\ell_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\ell_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\ell_0$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{1.5}\text{Br}_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_0\ell_2$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_{1.5}\ell_{1.5}$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\ell_0$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_0\ell_2$ 、 $\text{VO}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_2\ell_0$ 、 $\text{VO}(\text{O iso-C}_4\text{H}_9)_2\ell_0$ 、 $\text{VO}(\text{O sec-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{VO}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_{1.5}\ell_{1.5}$ あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。これらは $\text{VO}\ell_3$ とアルコールを反応させたり、あるいは $\text{VO}\ell_3$ と $\text{VO}(\text{OR})_3$ を反応させることによって容易に得ることができる。

バナジウム化合物と共に使用するアルキルアルミニウム化合物は、一般式 $\text{R}'_m\text{AlX}'_{3-m}$ （ただし R' は炭化水素基、 X' はハロゲン、0<m≤3）で示

ないし10ミリモル/ℓの濃度になるようにするのが好ましい。またアルキルアルミニウム化合物は、既に述べたように Al/V （モル比）が5以上、好ましくは30以下、とくに好ましくは7ないし20となるように調製される。エチレンとDMON類は所望する共重合体の組成及び反応媒体の種類や重合温度などによっても異なるが、一般に、反応媒体中のエチレン/DMON類のモル比が1/1～1/100になるように調節される。重合温度は-50ないし100℃、好ましくは-30ないし50℃、重合圧力は、一般にはりないし50kPa/cm²、好ましくはりないし20kPa/cm²に保持される。共重合体の分子量調節のため適宜、水素のような分子量調節剤を存在させることができる。

以下、本発明の内容を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、本発明の内容はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的を損わない限り如何なる態様も可能である。

される。とくに前記式においてnの平均値が1≤m≤2、とりわけ1.2≤m≤1.8程度の範囲のものが好適である。このアルキルアルミニウム化合物は、たとえばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライド、アルミニウムトリハライドあるいはこれらの任意の混合物などを例示することができる。

アルキルアルミニウム化合物とバナジウム化合物の使用割合は Al/V （モル比）が1以上、好ましくは30以下、とくに好ましくは2ないし20の範囲にある必要がある。

共重合は、炭化水素媒体中で行われる。例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、灯油のような脂肪族炭化水素、シクロヘキサンのような脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素を単独でまたは混合して溶媒に用いることができる。

共重合は、反応媒体中、前記バナジウム化合物が0.05ないし20ミリモル/ℓ、好ましくは0.1

実施例1

充分乾燥した3ℓのセバラブルフラスコに攪拌羽根、ガス吹込管、温度計及び滴下ロートを取り付け充分窒素で置換した。

このフラスコにモレキュラーシーブで脱水乾燥したトルエン1ℓを入れた。

窒素流通下フラスコにジクロロエトキシオキソバナジウムを2ミリモル、DMONを30g、滴下ロートにエチルアルミニウムセスキクロリドを20ミリモル加えた。

ガス吹込管を通して乾燥したエチレン40ℓ/hr、窒素160ℓ/hrの混合ガスを10℃に制御したフラスコに10分間通した。

滴下ロートからエチルアルミニウムセスキクロリドを滴下して共重合反応を開始し、前記の混合ガスを通しながら10℃で30分間共重合反応を行つた。

共重合反応中の溶液は均一透明であり、共重合体の析出は認められなかつた。

メタノール10mℓを重合溶液に添加して共重

合反応を停止した。

反応停止後の重合液を大量のメタノール中に投入して共重合体を析出させ、さらにメタノールで洗浄後、60°Cで一夜真空乾燥し、共重合体35gを得た。

¹³C-NMR分析で測定した共重合体中のエチレン組成は60モル%、135°Cデカルン中で測定した極限粘度[η]は1.9、ヨウ素価は1.0であつた。

また、力学物性を測定するために、230°C hot pressにより1mm又は2mm厚さのプレス成形シートを作成した。これらのシートを用いて、X線回折を行つたところ、結晶による散乱は観察されず、結晶化度は0%であつた。また、透明性は、ASTM D 1003-52に準拠した霞度(ヘイズ)計で1mmシートについて測定したところ10%であつた。曲げ弾性率及び曲げ降伏強度は、2mm厚プレスシートを用い、ASTM D 790に準拠して測定したところ、それぞれ $2.2 \times 10^4 \text{ kg/cm}^2$ 、 730 kg/cm^2 であつた。ガラス転移温度T_gは、デ

ュポン社製 Dynamic Mechanical Analyser (DMA)により、損失弾性率E''を5°C/minの昇温速度で測定し、そのピーク温度から求めたところ130°Cであつた。さらに融点T_mは、デュポン社製990タイプのDSCにより10°C/minの昇温速度で-120°C～400°Cの範囲で測定したところ、融解曲線(ピーク)は観察されなかつた。

電気的性質は、安藤電気製誘電体損測定装置で、1KHzにて測定したところ、誘電正接(tan δ)が 9.1×10^{-5} であつた。さらに、耐薬品性を調べるために、室温でプレス成形品を硫酸(97%)、アンモニア水(20%)、アセトン、酢酸エチルなどに20時間侵して外観を観察したところ、色変化、透明性低下、変形、溶解、クラック発生などの性状はまったく見られなかつた。

実施例2～7、比較例1～2

実施例1において共重合反応条件を表1に記載した如く変える以外は同様な操作を行い表2の結果を得た。尚表1、表2には実施例1の条件お

よび結果を併記する。

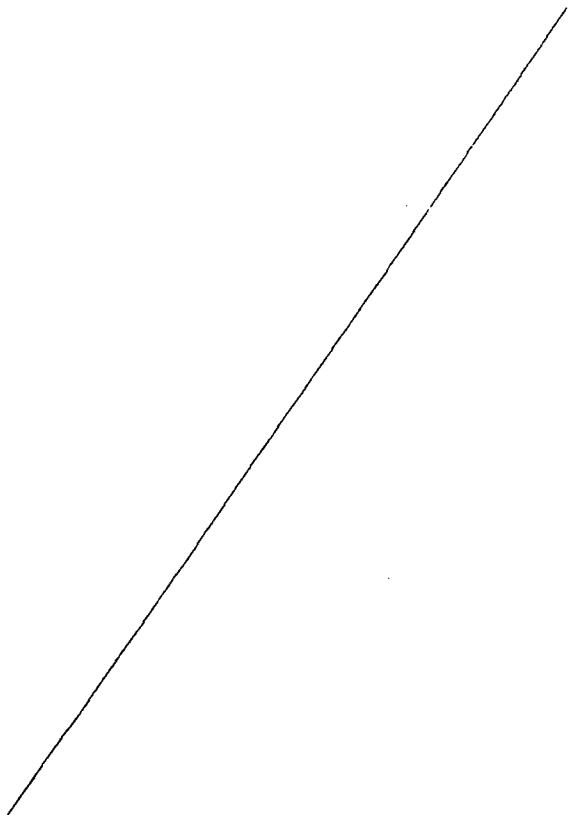


表 1

	触媒		DMON	エチレンガス (ℓ/hr)	重合温度 (℃)	共重合体収量 (g)
	VO(OEt)₂	Bt₃Al₂Cl₃				
実施例 1	2	20	30	40	10	35
" 2	"	"	"	20	"	28
" 3	"	"	"	30	"	32
" 4	5	50	"	100	"	45
" 5	"	"	"	40	"	38
" 6	0.5	5	"	20	"	16
" 7	"	"	"	50	"	33
比較例 1	2	20	10	100	20	25
" 2	5	50	30	40	40	12

表 2

	[η] 135°C dℓ/g	エチレン組成		ヨウ素価 IV	Tg(DMA) °C	Tm(DSC) °C	Wc(X線) %	Haze %
		モル%	IV					
実施例 1	1.9	60	1.0	130	—	—	0	10
" 2	1.4	43	0.5	168	—	—	0	7
" 3	1.6	55	0.8	141	—	—	0	8
" 4	1.5	70	0.7	105	—	—	0	11
" 5	1.0	49	0.4	150	—	—	0	8
" 6	2.5	53	0.6	144	—	—	0	8
" 7	3.2	69	0.8	113	—	—	0	11
比較例 1	1.4	95	0.6	-10	65	15	15	18
" 2	0.3	48	1.2	152	—	—	0	7

表 2 (続き)

	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	曲げ降伏強度 (kg/cm ²)	誘電正接 (tan δ)	耐薬品性			
				硫酸(97%)	アンモニア水(20%)	アセトン	酢酸エチル
実施例 1	2.2×10^4	730	9.1×10^{-5}	○	○	○	○
〃 2	2.7×10^4	980	9.8×10^{-5}	○	○	○	○
〃 3	2.5×10^4	850	9.3×10^{-5}	○	○	○	○
〃 4	1.4×10^4	450	8.6×10^{-5}	○	○	○	○
〃 5	2.4×10^4	840	9.8×10^{-5}	○	○	○	○
〃 6	2.2×10^4	1200	9.2×10^{-5}	○	○	○	○
〃 7	1.3×10^4	930	9.0×10^{-5}	○	○	○	○
比較例 1	0.3×10^4	230	1.5×10^{-4}	○	○	○	○
〃 2	2.4×10^4	180	1.1×10^{-4}	○	○	○	○

手続補正書(自発)

昭和59年2月24日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和59年2月3日出願の特許願(2)

2. 発明の名称

新規ランダム共重合体およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 岸100

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山口 和

電話 (03)580-2019

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

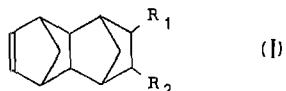
7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。
- (2) 明細書7頁下から6行「0.5ないし10dl/g.」
とあるのを「0.3ないし10dl/g.」に補正する。
- (3) 明細書9頁1行「0.5ないし10dl/g.」
あるを「0.3ないし10dl/g.」に補正する。
- (4) 明細書35頁表2の比較例2の〔η〕を「0.3」
から「0.2」に補正する。

以上

「特許請求の範囲

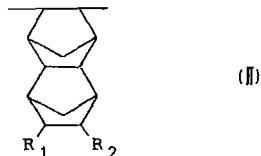
(1) (A) エチレンと下記一般式(I)で示される 1,4-5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン類(以下 DMON 類と略称する)とからなるランダム共重合体であつて、



(ここで R₁, R₂ は水素、アルキル基、ハロゲンであつて、各同一または異なつていてもよい。)

(B) エチレン / DMON 類(モル比)が 10/90 ないし 90/10、

(C) DMON 類単位が主として下記一般式(II)で示される構造をとり、



(D) 135°C、デカリン中で測定した極限粘度

手続補正書(自発)

昭和59年8月15日

特許庁長官 志賀 学殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第16995号

2. 発明の名称

新規ランダム共重合体およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 〒100

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

三井石油化学工業株式会社内

(7049) 山口 和也

電話 (03)580-2011

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

〔η〕が 0.3 ないし 10 dL/g、

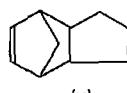
で定義づけられる新規ランダム共重合体。

(2) エチレンと DMON 類とを炭化水素媒体中、炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下に共重合させることを特徴とするエチレンと DMON 類とのランダム共重合体の製法。

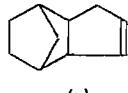
7. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙の如く補正する。
- (2) 明細書3頁9行「一ポネットな透明性」とあるのを「一ポネットは透明性」と補正する。
- (3) 明細書5頁3行及び10行に各「DMON」とあるのを「DMON 類」と補正する。
- (4) 明細書7～8行「たとえば DMON 類単位の 10モル%以下」の範囲で共重合させていてもかまわない。」とあるのを「たとえば DMON 類単位の 20モル%未満の範囲で共重合させていてもかまわない。かかる共重合可能なモノマーの具体例としては、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、4-メチル-1-ベンテンなどの炭素原子数3以上のα-オレフィン、シクロヘンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセンなどのシクロオレフィン、ステレン、α-メチルステレンなどのステレン類、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン(一般式向)、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-

4,7-メタノ-1H-インデン(一般式4)など
のDMON類以外のノルボルネンタイプの化合物
あるいは1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタ
ジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネンなど
のポリエンを挙げることができる。



(a)



(b)

」

と補正する。

(5) 明細書9頁8行「晶化度が0%、」とあるの
を「晶化度が5%以下、多くは0%、」と補正す
る。

(6) 明細書26頁5行「ナフタレンなどが例示でき
る。」とあるのを「ナフタレン、2-シクロヘキ
シル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,
8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチ
ル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,
8a-オクタヒドロナフタレンなどが例示できる。
と補正する。

(7) 明細書29頁3~4行「Aℓ/V(モル比)が

5以上……7ないし20」とあるのを「Aℓ/V
(モル比)が1以上、好みしくは30以下、とく
に好みしくは2ないし20」と補正する。

(8) 明細書30頁8行「DMON」とあるのを
「DMON類(2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-
1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレ
ン)」と補正する。

(9) 明細書32頁16行「実施例2~7、比較例1
~2」とあるのを「実施例2~10、比較例1~
2」と補正する。

(10) 明細書34頁~36頁の表1~表2を以下表1
~表2の如く補正する。

表 1

	触媒 V0(OEt)2Cℓ2 (ミリモル)	媒 Et3Al2Cl3 (ミリモル)	DMON類 (g)	エチレンガス (ℓ/hr)	重合温度 (°C)	共重合体収量 (g)
実施例1	2	20	30 ¹⁾	40	10	35
" 2	"	"	"	20	"	28
" 3	"	"	"	30	"	32
" 4	5	50	"	100	"	45
" 5	"	"	"	40	"	38
" 6	0.5	5	"	20	"	16
" 7	"	"	"	50	"	33
" 8	2	20	30 ²⁾	40	"	32
" 9	"	"	30 ³⁾	40	"	37
" 10	"	"	30 ⁴⁾	40	"	36
比較例1	"	"	10 ¹⁾	100	20	25
" 2	5	50	30 ¹⁾	40	40	12

1) 2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

2) 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

3) 2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

4) 2-イソブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

表 2

	[η] 135°C dl/g	エチレン組成 モル%	ヨウ素価 IV	Tg(DMA) °C	Tm(DSC) °C	W ^o (X線) %	Haze %
実施例 1	1.9	60	1.0	130	—	0	10
" 2	1.4	43	0.5	168	—	0	7
" 3	1.6	55	0.8	141	—	0	8
" 4	1.5	70	0.7	105	—	0	11
" 5	1.0	49	0.4	150	—	0	8
" 6	2.5	53	0.6	144	—	0	8
" 7	3.2	69	0.8	113	—	0	11
" 8	1.7	58	0.5	131	—	0	8
" 9	1.8	63	0.8	128	—	0	7
" 10	1.9	65	1.0	127	—	0	7
比較例 1	1.4	95	0.6	-10	65	15	18
" 2	0.3	48	1.2	152	—	0	7

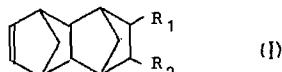
表 2 (続き)

	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	曲げ降伏強度 (kg/cm ²)	誘電正接 (tan δ)	耐 薬 品 性			
				硫酸(97%)	アンモニア水(20%)	アセトン	酢酸エチル
実施例 1	2.2×10 ⁴	730	9.1×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 2	2.7×10 ⁴	980	9.8×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 3	2.5×10 ⁴	850	9.3×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 4	1.4×10 ⁴	450	8.6×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 5	2.4×10 ⁴	840	9.8×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 6	2.2×10 ⁴	1200	9.2×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 7	1.3×10 ⁴	930	9.0×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 8	2.3×10 ⁴	760	9.4×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 9	2.1×10 ⁴	720	9.6×10 ⁻⁵	○	○	○	○
" 10	2.0×10 ⁴	700	9.5×10 ⁻⁵	○	○	○	○
比較例 1	0.3×10 ⁴	230	1.5×10 ⁻⁴	○	○	○	○
" 2	2.4×10 ⁴	180	1.1×10 ⁻⁴	○	○	○	○

以 上

「特許請求の範囲

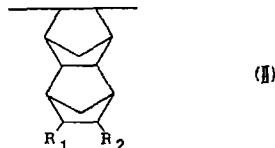
(1) (A) エチレンと下記一般式(I)で示される 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン類(以下 DMON 類と略称する)とからなるランダム共重合体であつて、



(ここで R₁、R₂ は水素、アルキル基、ハロゲンであつて、各同一または異なつていてもよい。)

(B) エチレン / DMON 類(モル比)が 10/90 ないし 90/10、

(C) DMON 類単位が主として下記一般式(II)で示される構造をとり、



(D) 135°C、デカリン中で測定した極限粘度 [η] が 0.3 ないし 10 dL/g、

で定義づけられる新規ランダム共重合体。

(2) エチレンと DMON 類とを炭化水素媒体中、炭化水素可溶性バナジウム化合物およびハロゲン含有有機アルミニウム化合物とから形成される触媒の存在下に共重合させることを特徴とするエチレンと DMON 類とのランダム共重合体の製法。

手続補正書(自発)

昭和 60 年 / 月 / 日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年特許願第 16995 号

2. 発明の名称

新規ランダム共重合体および製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人 〒100

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

三井石油化学工業株式会社

(7049) 山口 和也

電話 (03) 580-2019

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書 9 頁 8 ~ 9 行に「(DSC) で融点が観察されないものが多い。」とあるのを「(DSC) で測定した融点が通常 126°C 以下、多くは観察されない。」と補正する。

(2) 明細書 9 頁 14 行「図内に測定される。」とあるのを以下のように補正する。

「図内に測定される。また熱天びん (TGA: 理学電機社製) を用いて、窒素気流下で 10°C/min の速度で昇温した減量開始温度を熱分解温度とすると、通常 350 ないし 420°C、多くは 370 ないし 410°C の範囲にある。

密度は、密度勾配管による方法 (ASTM D 1505) で通常 0.86 ないし 1.30 g/cm³、多くは 0.94 ないし 1.30 g/cm³、とくに 0.96 ないし 1.10 g/cm³ の範囲のものが多い。

電気的性質として、ASTM D 150 による誘電率 (1 kHz) が通常 1.5 ないし 4.0、多くは 1.7 ないし 2.6、誘電正接が 5×10^{-3} ないし 5×10^{-5} 、多くは 5×10^{-4} ないし 8×10^{-5} の範囲にある。」

(3) 明細書32頁7行「観察されなかつた。」のあとに続けて「また理学電機社製熱天びん(TGA)で熱分解温度を測定したところ、380°Cであつた。」なる文を挿入する。

(4) 明細書32頁9行「測定したところ、」のあとに「誘電率が1.9、」なる文を挿入する。

(5) 明細書32頁15行「見られなかつた。」のあとに段をかえて「密度をASTM D 1505に準じて測定したところ1.021 g/cm³であつた。」なる文を挿入する。

(6) 明細書32頁16行「実施例2~10、比較例1~2」とあるのを「実施例2~15」に補正する。

(7) 明細書中の表1および表2を次の如く補正する。

表 1

	触媒 VO(OEt)Cl ₂ (ミリモル)	媒 Et ₂ Al ₂ Cl ₃ (ミリモル)	DMON 類 (g)	エチレンガス (ℓ/h r)	重合温度 (°C)	共重合体収量 (g)
実施例 1	2	20	30 ¹⁾	40	10	35
" 2	"	"	"	20	"	28
" 3	"	"	"	30	"	32
" 4	5	50	40	100	"	45
" 5	"	"	"	40	"	38
" 6	0.5	5	30	20	"	16
" 7	"	"	"	50	"	33
" 8	2	20	30 ²⁾	40	"	32
" 9	"	"	30 ³⁾	40	"	37
" 10	"	"	30 ⁴⁾	40	"	36

1) 2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

2) 1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

3) 2-エチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

4) 2-イソブチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

表 1 (つづき)

	触媒 VO(OEt)Cl ₂ (ミリモル)	媒 Et ₃ Al ₂ Cl ₃ (ミリモル)	DMON 類 (g)	エチレンガス (ℓ / hr)	重合温度 (°C)	共重合体収量 (g)
実施例11	1	10	30 ⁵⁾	28	10	12
" 12	"	"	"	40	"	24
" 13	"	"	"	80	"	28
" 14	"	"	30 ⁶⁾	35	"	23
" 15	"	"	"	55	"	26

5) 2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

6) 2,3-ジエチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン

表 2

	(η) 135°C(ℓ / g)	エチレン組成 (モル%)	ヨウ素価 IV	密 度 (g / cm ³)	Tg(DMA) (°C)	Tm(DSC) (°C)	熱分解温度 (°C)	W ^c (X線) (%)	Haze (%)
実施例 1	1.9	60	1.0	1.021	130	—	380	0	10
" 2	1.4	43	0.5	1.027	168	—	377	0	7
" 3	1.6	55	0.8	1.024	141	—	390	0	8
" 4	1.5	70	0.7	1.015	105	—	385	0	11
" 5	1.0	49	0.4	1.025	150	—	383	0	8
" 6	2.5	53	0.6	1.023	144	—	384	0	8
" 7	3.2	69	0.8	1.016	113	—	390	0	11
" 8	1.7	58	0.5	1.021	131	—	381	0	8
" 9	1.8	63	0.8	1.019	128	—	382	0	7
" 10	1.9	65	1.0	1.018	127	—	374	0	7
" 11	1.1	57	0.6	1.022	148	—	385	0	5
" 12	1.6	69	0.8	1.018	118	—	380	0	9
" 13	2.1	74	0.7	1.014	106	—	373	0	9
" 14	1.7	64	0.7	1.021	134	—	376	0	7
" 15	1.9	72	0.9	1.016	110	—	377	0	10

表 2 (つづき)

	曲げ弾性率 (kg/cm)	曲げ降伏強度 (kg/cm)	誘電正接 (tan δ)	誘電率	耐薬品性			
					硫酸(97%)	アンモニア水(20%)	アセトン	酢酸エチル
実施例 1	2.2×10^4	730	9.1×10^{-5}	1.9	○	○	○	○
" 2	2.7×10^4	980	9.8×10^{-5}	2.0	○	○	○	○
" 3	2.5×10^4	850	9.3×10^{-5}	2.1	○	○	○	○
" 4	1.4×10^4	450	8.6×10^{-5}	1.9	○	○	○	○
" 5	2.4×10^4	840	9.8×10^{-5}	2.2	○	○	○	○
" 6	2.2×10^4	1200	9.2×10^{-5}	2.3	○	○	○	○
" 7	1.3×10^4	930	9.0×10^{-5}	1.9	○	○	○	○
" 8	2.3×10^4	760	9.4×10^{-5}	1.8	○	○	○	○
" 9	2.1×10^4	720	9.6×10^{-5}	2.0	○	○	○	○
" 10	2.0×10^4	700	9.5×10^{-5}	2.1	○	○	○	○
" 11	2.4×10^4	810	9.8×10^{-5}	1.9	○	○	○	○
" 12	1.9×10^4	650	1.1×10^{-4}	2.1	○	○	○	○
" 13	1.6×10^4	580	1.1×10^{-4}	2.2	○	○	○	○
" 14	2.1×10^4	750	1.2×10^{-4}	2.0	○	○	○	○
" 15	1.8×10^4	600	1.0×10^{-4}	2.2	○	○	○	○

以

手続補正書

手続補正書 (自発)

昭和60年 3月 25日

昭和60年1月17日

特許庁長官 志賀 学殿

特許庁長官 志賀 学殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第16995号

1. 事件の表示

昭和59年特許願第16995号

2. 発明の名称

新規ランダム共重合体およびその製法

2. 発明の名称

新規ランダム共重合体およびその製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
(588) 三井石油化学工業株式会社

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
(588) 三井石油化学工業株式会社

4. 代理人

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
三井石油化学工業株式会社内
(7049) 山口 和也
電話 (03)580-2019

4. 代理人

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
三井石油化学工業株式会社内
(7049) 山口 和也
電話 (03)580-2019

5. 補正命令の日付

昭和60年3月5日 発送

5. 自発補正

6. 補正の対象

昭和60年1月17日提出の手続補正書の発明の
名称の欄

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり

60.3.25 方式